

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003)

PCT

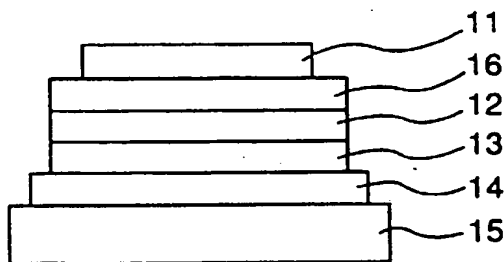
(10) 国際公開番号
WO 03/022908 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 85/00, C09K 11/06, H05B 33/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08804
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-267233 2001 年 9 月 4 日 (04.09.2001) JP
特願2001-267110 2001 年 9 月 4 日 (04.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鎌谷 淳 (KAMATANI, Jun) [JP/JP]; 〒215-0011 神奈川県 川崎市 麻生区 百合丘 3-2 6-4 Kanagawa (JP). 岡田 伸二郎 (OKADA, Shinjiro) [JP/JP]; 〒259-1141 神奈川県 伊勢原市 上粕屋 2 6 3 9-3 Kanagawa (JP). 坪山 明 (TSUBOYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒229-0011 神奈川県 相模原市 大野台 6-5-4-1 0 4 Kanagawa (JP). 滝口 隆雄 (TAKIGUCHI, Takao) [JP/JP]; 〒157-0064 東京都 世田谷区 給田 1-1 0-2 Tokyo (JP). 井川 悟史 (IGAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒251-0044 神奈川県 藤沢市 辻堂太平台 2-3-2 4 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 山田 隆一 (YAMADA, Ryūichi); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 7 番 7 号 長谷川ビル 4 階 東晃国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続き有]

(54) Title: HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS AND ORGANIC LUMINESCENT DEVICES

(54) 発明の名称: 高分子化合物及び有機発光素子



(57) Abstract: Provided are main-chain type or side-chain type high-molecular compounds wherein at least one metal complex moiety bearing two or more ligands in the structure is introduced into the main chain or the side chain. In the main-chain type high-molecular compound, at least one ligand of the metal complex moiety participates in constituting the main chain of the compound and the carbon or oxygen atom of the ligand is bonded to the metal atom, while in the side-chain type high-molecular compound, the main chain has a conjugated structure, preferably conjugated double bonds. The ligands are preferably bidentate ones having organic cyclic structures, though

[続き有]

WO 03/022908 A1



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

they include linear and cyclic ones. Each ligand is bonded to the central metal atom, preferably iridium, through at least one carbon or oxygen atom constituting the ligand. Organic luminescent devices equipped with light-emitting layers containing the high-molecular compounds as the luminescent material little cause concentration quenching and exhibit high luminous efficiency and excellent stability.

(57) 要約:

構造中に複数の配位子を有する少なくとも 1 つの金属錯体部分を主鎖または側鎖に導入した主鎖型または側鎖型高分子化合物を提供する。該高分子化合物が主鎖型高分子化合物である場合、前記金属錯体部分は少なくとも 1 つの配位子により高分子主鎖を構成し、かつ、該配位子が有する炭素原子または酸素原子と金属原子とが結合する。一方、前記高分子化合物が側鎖型高分子化合物である場合、高分子主鎖は共役構造、好ましくは共役二重結合を有する。前記高分子化合物の配位子としては、鎖状および環状配位子が挙げられるが、有機環状構造を有する二座配位子が好ましく、該配位子は中心金属原子、好ましくはイリジウム、と該配位子を構成する少なくとも 1 つの炭素原子または酸素原子を介して結合する。前記高分子化合物を発光材料として発光層を形成した場合、得られる有機発光素子は、濃度消光が生じにくく、また、高発光効率で安定性に優れた素子となる。

明 細 書

高分子化合物及び有機発光素子

5 〔技術分野〕

本発明は、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される有機発光素子（以下有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子とも言う）とそれに用いる高分子化合物に関する。

10 特に金属錯体部分を有する高分子化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、複数の配位子と金属との結合を含む主鎖型又は側鎖型の高分子化合物を発光材料として用いることで、発光効率が高く、経時変化が少ない発光素子に関するものである。

〔背景技術〕

15 有機発光素子は、古くはアントラセン蒸着膜に電圧を印加して発光させた例(Thin Solid Films, 94(1982) 171)等がある。しかし近年、無機発光素子に比べて大面積化が容易であることや、各種新材料の開発によって所望の発色が得られることや、また低電圧で駆動可能であるなどの利点により、さらに高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めて、デバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

20 例えば、Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997) に詳述されているように、一般に有機EL素子は透明基板上に形成された、上下2層の電極と、この間に発光層を含む有機物層が形成された構成を持つ。

25 発光層には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体、代表例としては、以下に示すAlq3などが用いられる。またホール輸送層には、例えばトリフェニルジアミン誘導体、代表例としては以下に

示す α -NPDなど、電子供与性を有する材料が用いられる。

これらの素子は電氣的整流性を示し、電極間に電界を印加すると、陰極から電子が発光層に注入され、陽極からはホールが注入される。

5 注入されたホールと電子は、発光層内で再結合して励起子を生じ、これが基底状態に遷移する時発光する。

この過程で、励起状態には励起1重項状態と3重項状態があり、前者から基底状態への遷移は蛍光と呼ばれ、後者からの遷移は燐光と呼ばれており、これらの状態にある物質を、それぞれ1重項励起子、3重項励起子と呼ぶ。

10 これまで検討されてきた有機発光素子は、その多くが1重項励起子から基底状態に遷移するときの蛍光が利用されている。一方最近、三重項励起子を経由した燐光発光を利用する素子の検討がなされている。

発表されている代表的な文献としては、

15 文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brien他, Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999))、と

20 文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldo他, Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999)) とがある。

25 これらの文献では、電極間に挟持された有機層として4層を積層した構成が主に用いられ、用いられている材料は、以下に示すキャリア輸送材料と燐光発光性材料である。

各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミ-キノリノール錯体

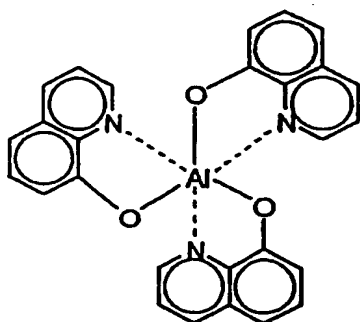
α -NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

5 CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

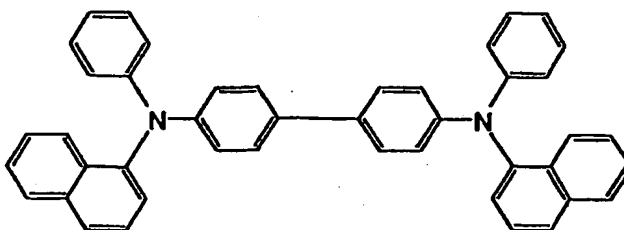
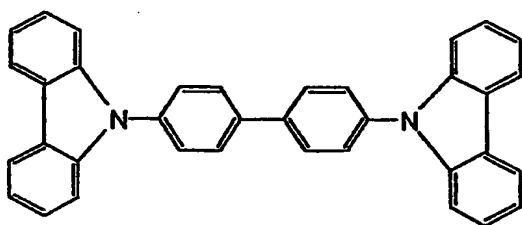
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

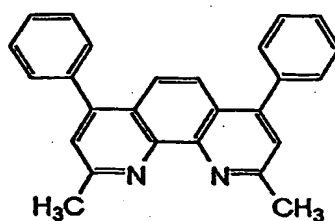
10 Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリミジン錯体



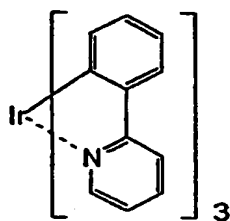
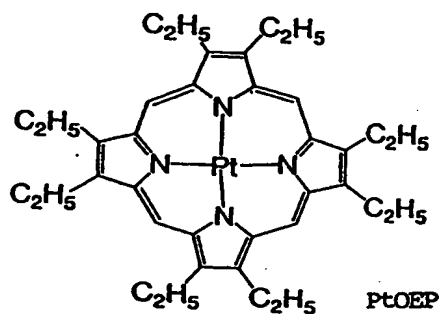
Alq3

 α -NPD

CBP



BCP

Ir(ppy)₃

PtOEP

文献 1、2 とも高効率が得られた素子は、ホール輸送層に α -NPD、電子輸送層に Alq3、励起子拡散防止層に BCP、発光層に CBP をホスト材料として、これに燐光発光性材料である PtOEP または Ir(ppy)₃ を 6% 程度の濃度で分散混入したものを用いている。

5

現在燐光性発光材料が特に注目される理由は、以下の理由で原理的に

高発光効率が期待できるからである。

キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、蛍光発光を利用していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数
5 に対して、25%でありこれが上限であった。しかし3重項励起子から発生する燐光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらにエネルギー的に高い1重項から3重項への項間交差による転移を考え合わせると、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

この三重項からの発光を記載した文献としては、特開平11-329
10 739号公報(有機EL素子及びその製造方法)、特開平11-256148号公報(発光材料およびこれを用いた有機EL素子)、特開平8-319482号公報(有機エレクトロルミネッセント素子)等が挙げられる。

しかし上記燐光発光を用いた有機発光素子は、一般に蛍光発光型の素子と同様に、発光効率の劣化と素子安定性に関してさらなる改良が求め
15 られている。この劣化原因の詳細は不明であるが、本発明者らは燐光発光のメカニズムを踏まえて以下のように考えている。

有機発光層が、キャリア輸送性のホスト材料と燐光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子から燐光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

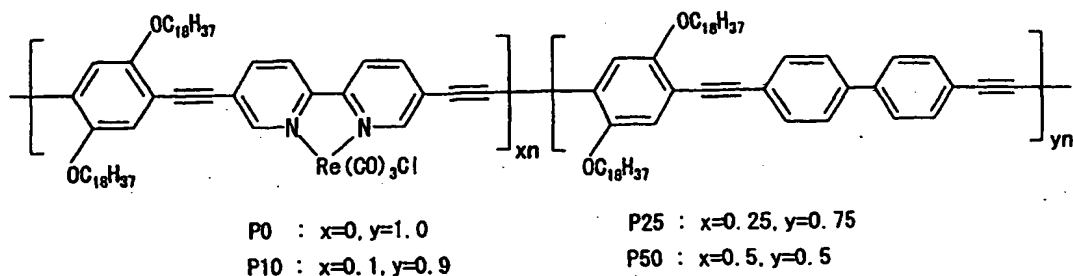
1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
- 25 5. ゲストの3重項励起子生成
6. ゲストの3重項励起子から基底状態遷移と燐光発光

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や発光は、さまざまなエネルギー失活過程との競争反応である。

有機発光素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率を大きくすることは言うまでもないがその濃度を高めることも重要な因子である。しかし発光励起子の濃度が多すぎると、特開平5 - 078655号公報や特開平5 - 320633号公報にも開示されているように、逆に発光効率が落ちる。これは濃度消光または濃度失活として知られており、この原因として、前記競争反応として発光中心材料同士、またはその周辺分子との多量体化反応の進行による発光を伴わない無輻射遷移が関係していると思われる。よって蛍光発光物質あるいは燐光発光物質を問わず、発光効率向上には発光励起子の空間的密度として適切な濃度が存在する事が知られている。

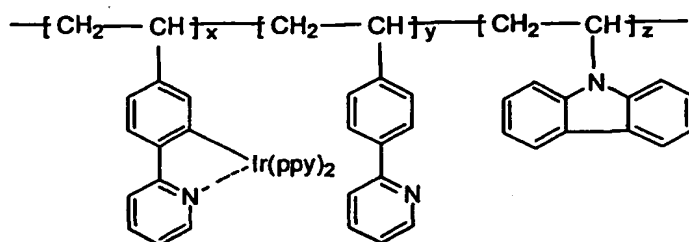
特に燐光発光物質に於いては、一般に前記3重項励起子の寿命が1重項励起子の寿命より3桁以上長いことに由来するものと考えられる。つまりエネルギーの高い励起状態に保持される時間が長いために、周辺物質との反応や、励起子同士での多量体形成などによって、失活過程が起こる確立が多くなり、ひいては物質の変化をきたし、寿命劣化につながり易いと本発明者らは考えている。

発光材料として、金属錯体部分を主鎖の一部として含む主鎖型高分子化合物を用いている文献3: Photophysics of metal-organic π -conjugated polymers, K. D. Leyら, Coordination Chemistry Reviews 171 (1998), page 287-307によれば、下式化合物を用いてフォトルミネッセンスを測定しており、また有機EL素子への応用も示唆している。



しかし上記主鎖型高分子化合物については本発明者らの経験上、Re
錯体中に含まれるC=O結合が不安定で、化合物としての安定性に欠け
5 ると思われる。また、高分子化合物主鎖にも三重結合を有し、光安定性
にも欠けるものと思われる。

一方、燐光発光性材料として、高分子側鎖に金属錯体部分を有する以
下の式で表される側鎖型高分子化合物を用いる例が文献4：Polymer
electrophosphorescent devices using a copolymer of Ir(ppy)₂-bound
10 2-(4-Vinylphenyl)pyridine with N-vinylcarbazole, Chang-Lyoul
Leeら、3rd International Conference on Electroluminescence of Molecular
materials and Related Phenomena, Program and Abstracts, 0-18,
15 September 5th-8th (2001)、に記載されている。



差替え用紙(規則26)

しかしながら、高分子化合物骨格に金属錯体部分を導入する際、金属錯体部分が共役構造を有する場合、該共役構造により高分子主鎖骨格を構成した方が側鎖に金属錯体部分を有する場合より、最終的に高分子化合物中の共役（構造）比率を高くすることが容易である。高分子化合物中により高い共役比率を有することで、高い導電率が得られる傾向があり、より高い発光効率を持った素子を作ることが可能になる。

〔発明の開示〕

本発明の目的は、新規な金属錯体部分を有する燐光発光性高分子化合物と、それを用いた高効率で、安定性のよい有機発光素子を提供する事にある。

上記目的を達成するために、本発明は、少なくとも1つの金属錯体部分を主鎖または側鎖に含む主鎖型または側鎖型高分子化合物であって、該主鎖型高分子化合物は、該金属錯体部分が有する配位子が高分子主鎖を構成し、かつ、該配位子が有する炭素原子または酸素原子と金属原子とが結合していることを特徴としており、該側鎖型高分子化合物は、高分子主鎖に共役構造を有することを特徴とする高分子化合物を提供する。

また、本発明は、基体上に設けられた一对の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光層を備える有機発光素子であって、該有機化合物が前記高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子を提供する。

本発明の高分子化合物には、上述したように主鎖型高分子化合物と側鎖型高分子化合物とがあり、前者は、その金属錯体部分が有する複数の配位子のうち少なくとも1つが高分子主鎖を構成し、該配位子が有する炭素原子または酸素原子と該金属錯体部分の金属原子とが結合していることを、後者は、その金属錯体部分が直接又は間接に高分子主鎖と結合していることを特徴とする。

主鎖型高分子化合物において、高分子主鎖を構成する配位子としては

有機環状配位子が好ましいが、鎖状配位子であってもよい。

側鎖型高分子化合物は、その主鎖骨格に共役構造を有するが、該共役構造としては共役2重結合が好ましい。一方、主鎖型高分子化合物の場合も該共役構造を有することが好ましいが、なくともかまわない。

5 本発明の高分子化合物における複数の配位子は、金属錯体部分の中心金属原子に対して互いに独立して結合する分子、イオンあるいは原子を意味し、それぞれ、鎖状または環状の配位子でよいが、有機環状配位子であることが好ましく、また、該配位子は多座配位子、特に二座配位子であることが好ましい。

10 本発明者らは、燐光発光中心材料を主鎖型または側鎖型高分子化合物中に適切な濃度で固定化することで濃度消光や励起多量体の形成を抑制し、素子の発光効率の向上を実現できることを見出した。

[図面の簡単な説明]

図1は、本発明の有機EL素子の構成を示す概略断面図である。

- 15 (a) 有機膜層が2層構成の場合、
 (b) 有機膜層が3層構成の場合、
 (c) 有機膜層が4層構成の場合。

図2は、XYマトリックス型有機EL素子の構成を示す斜視図である。

図3は、駆動信号波形を示す図である。

20 図4は、TFTを用いたマトリックス型有機EL素子の説明図である。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明の基本的な素子構成を図1(a)、(b)および(c)に示す。

25 図1に示すように、一般に有機EL素子は透明基板15上に、50～200nmの膜厚を持つ透明電極14と、複数層の有機膜層と、及びこれを挟持するように金属電極11が形成される。

図1(a)には、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる例

を示す。透明電極 1 4 としては、仕事関数が大きな ITO などが用いられ、透明電極 1 4 からホール輸送層 1 3 へホール注入しやすくしている。金属電極 1 1 には、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金など、仕事関数の小さな金属材料を用い、有機層への電子注入を

5 発光層 1 2 には、本発明の高分子化合物を用いているが、ホール輸送層 1 3 には、例えばトリフェニルジアミン誘導体、代表例としては前記 α -NPD など、電子供与性を有する材料も適宜用いることができる。

10 以上の構成を有する素子は電氣的整流性を示し、金属電極 1 1 を陰極に透明電極 1 4 を陽極になるように電界を印加すると、金属電極 1 1 から電子が発光層 1 2 に注入され、透明電極 1 5 からはホールが注入される。

15 注入されたホールと電子は、発光層 1 2 内で再結合して励起子が生じ、発光する。この時ホール輸送層 1 3 は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層 1 2 とホール輸送層 1 3 の間の界面における再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

20 さらに図 1 (b) の素子では、図 1 (a) の金属電極 1 1 と発光層 1 2 の間に、電子輸送層 1 6 が設けられている。発光機能と電子及びホール輸送機能を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、発光効率を上げている。電子輸送層 1 6 としては、例えばオキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

また図 1 (c) に示すように、陽極である透明電極 1 4 側から、ホール輸送層 1 3、発光層 1 2、励起子拡散防止層 1 7、電子輸送層 1 6、及び金属電極 1 1 からなる 4 層構成とすることも望ましい形態である。

25 本発明の高分子化合物は、数平均分子量 (M_n) 2000 以上の化合物を指し、分子内に高分子主鎖を構成する、あるいは直接または間接に

高分子主鎖と結合する少なくとも1つの金属錯体部分を有し、さらに
光発光をするものであり、その最低励起状態は、3重項状態のMLCT
* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態と $\pi-\pi^*$ 励起状態が存在すると考えられる。これらの励
5 起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに燐光が生じる。

本発明の高分子化合物の燐光収率は、0.15から0.9と高い値が
得られ、燐光寿命は0.1から100 μ secと燐光物質の中では短寿
命であった。

この燐光寿命が余り長いと、エネルギー飽和状態が起きるために、
10 光効率が著しく低下し、発光素子には用いられない。また発光待ち状態
の3重項励起状態の分子が多くなると、前述したように各種競争反応を
伴い、発光効率を低下させてしまう要因となる。特に素子に流す電流が
高密度になった時、発光効率が低下するという問題があった。

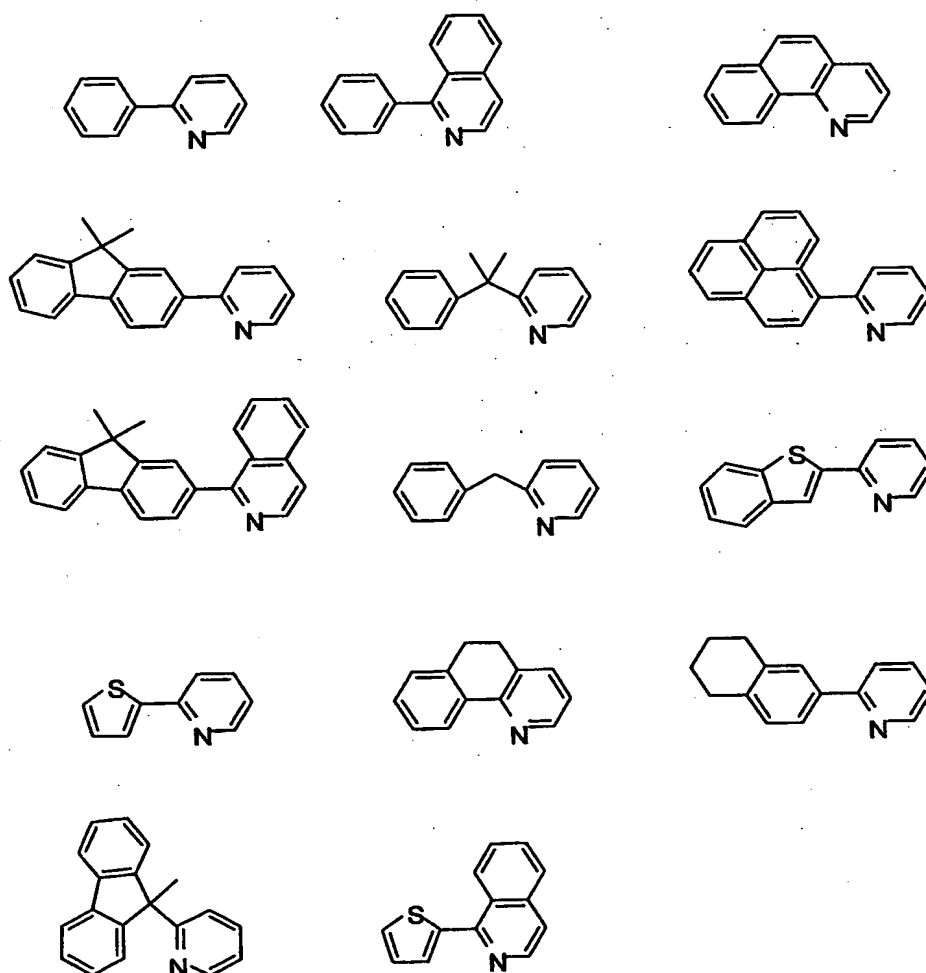
本発明の特徴は、燐光発光性物質を金属錯体の形で高分子化合物中に
15 一定割合で固定化することにより、前述した濃度消光を減少させ、安定
した発光が期待でき、有機発光素子の実用使用温度であるマイナス2
0℃から（プラス）60℃の温度範囲にて、高い燐光発光収率を与え、
さらに燐光寿命が比較的短い特性を示す有機EL素子用の発光材料を用
いた点にある。

また、この高分子材料は、金属錯体部分の構造の違いによっても様々
20 な発光波長を有するため、構造が異なる配位子または中心金属を有する
複数の金属錯体部分を高分子主鎖に組み込むことにより、広い発光波長
を持つ材料とし、発光特性の良好な素子の作製を可能にできる。

本発明の高分子化合物の金属錯体部分が有する中心金属原子としては、
25 例えば、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、イリジ
ウム(Ir)、オスミウム(Os)、金(Au)、パラジウム(Pd)、銅

(Cu)、およびコバルト (Co) が挙げられるが、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru) およびイリジウム (Ir) が好ましく、イリジウム (Ir) が特に好ましい。この中心金属原子は各配位子中の少なくとも1つの炭素原子または酸素原子と結合するのが好ましい。

- 5 金属錯体部分を構成する配位子の具体例としては、以下に示すフェニルピリジン、チエニルピリジン、フェニルイソキノリン、アセチルアセトン、ピコリン酸及びこれら骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びピリジン骨格を有する誘導体などが好ましい。尚、各構造式中の水素原子は他の原子や分子に置換されてもよい。また、未結
- 10 合手はメチル基を示す。

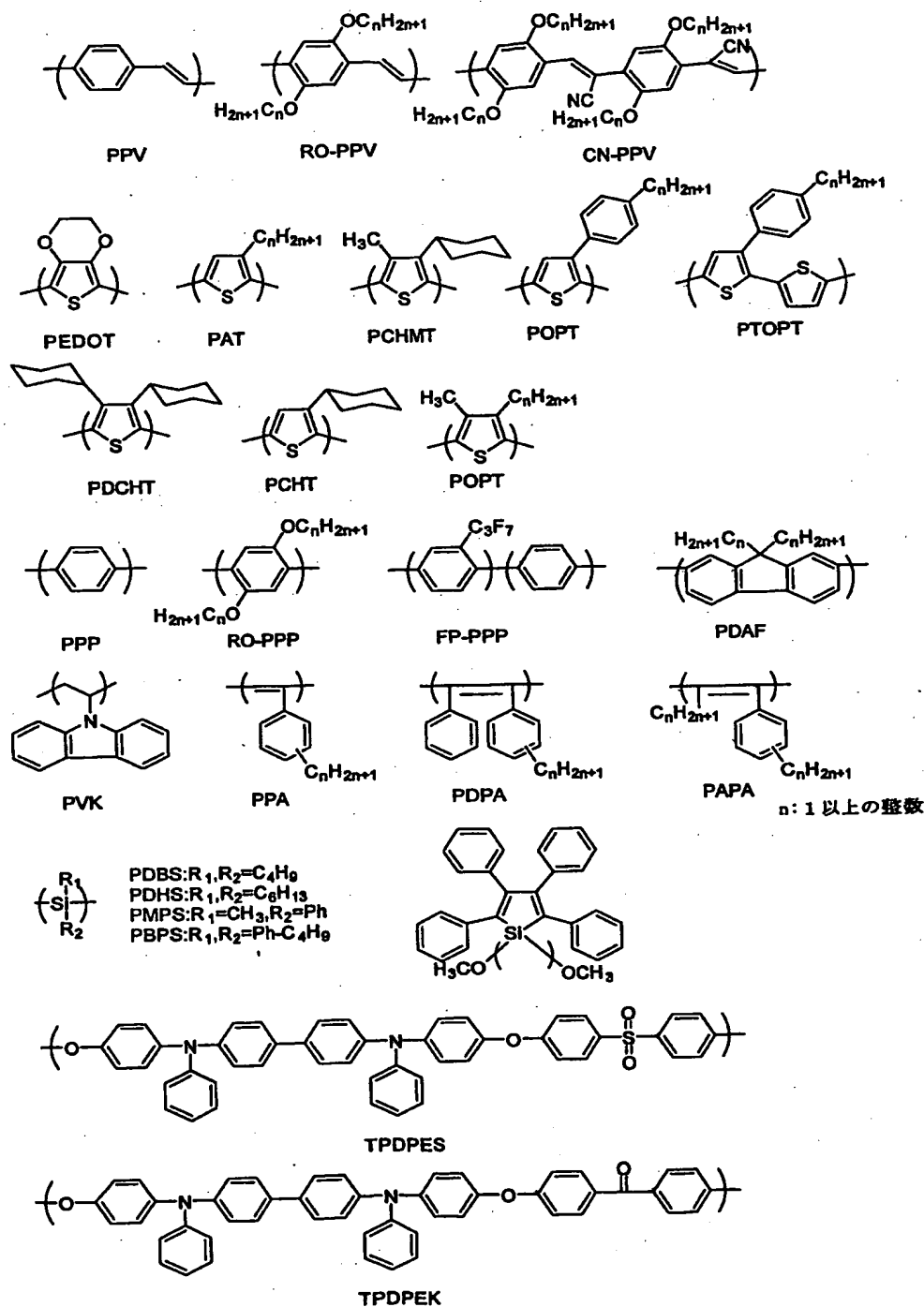


また、本発明においては、金属錯体部分を構成する金属原子や配位子の種類や数を適宜変更し、例えば複数の異なる金属錯体部分を有する高分子化合物を用いる事も可能であり、あるいは本発明の高分子化合物に対して少なくとも1つの他の化合物を混合して用いる事も可能である。

また本発明の高分子化合物を、通常キャリア移動層として用いる化合物などと、複数混合することも可能であり、これにより、広い発光波長を持つ素子を作製したり、あるいはより発光効率のより高い素子の作成

が可能になる。さらに素子作成時の結晶析出を防止するなど、成膜性を良くする事にも寄与しうる。

前記混合可能な他の化合物のうち高分子化合物を例にとると、以下に示すようなPPV（ポリパラフェニレンビニレン）、およびその誘導体であるRO-PPV、CN-PPV、DMOS-PPV、MEH-PPV、PAT（ポリアルキルチオフエン）及びその誘導体である、PEDOT、PCHMT、POPT、PTOPT、PDCHT、PCHT、PPP及びその誘導体である、RO-PPP、FP-PPP、PDAF（ポリジアルキルフルオレン）、PVK（ポリビニルカルバゾール）、ポリアセチレン誘導体であるPPA、PDPA、PAPA、ポリシラン系のシグマ共役系ポリマーであるPDBS、PDHS、PMPS、PBPS、ポリシロール、トリフェニルアミン系のポリマーであるTPDPE S、TPDPEKなどがある。



次に本発明の高分子化合物については、先に述べたように大別すると

1) 主鎖型高分子化合物 (高分子主鎖に金属錯体部分の配位子が直接導入されている場合)、と

2) 側鎖型高分子化合物（高分子主鎖に直接又は間接に金属錯体部分が結合している場合）の2つがある。

まず、1) の主鎖型高分子化合物について説明する。その合成方法は
大別すると、下記に示すように

a) 高分子反応型高分子化合物

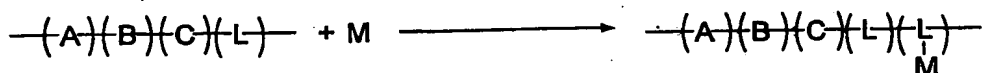
b) 金属錯体モノマー型高分子化合物

10 についての2つの方法がある。また同時に複数の金属錯体部分を含有する化合物を作成する場合も同様である。

以下本発明で意図している主鎖型高分子化合物の一般的な合成例を示す。ここで、

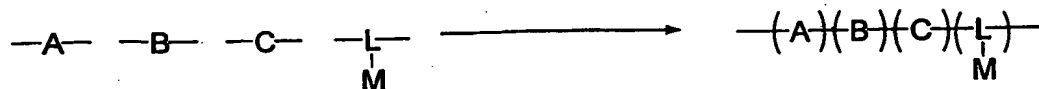
15 A、B、およびCはそれぞれ配位部位を有さないモノマーまたは2価の有機基、Lは配位原子又は基、M、M₁ およびM₂ はそれぞれは金属イオン又は金属錯体を表す。尚、A、B、およびCはなくてもよく、高分子主鎖がすべてLで構成されていてもよい。

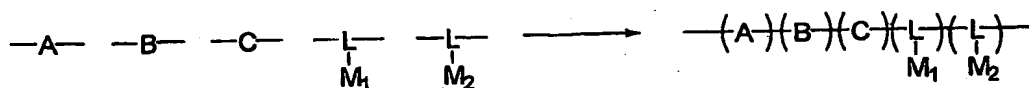
a) 高分子反応型高分子化合物



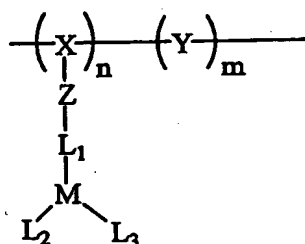
20

b) 金属錯体モノマー型高分子化合物





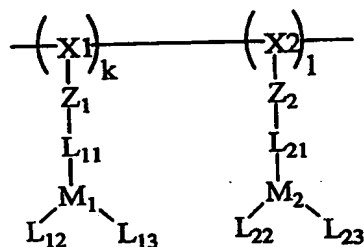
次に、2) の側鎖型高分子化合物について説明する。本発明の側鎖型高分子化合物の一般式の例を以下に示す。また、本発明の高分子化合物は他の高分子化合物前駆体と共重合を行っても良い。本発明の高分子化合物の主鎖とは、下記一般式の $\text{---(X)}_n\text{---(Y)}_m\text{---}$ 部分を示し、側鎖とは $\text{---Z---L}_1\text{---M---L}_2\text{---(L}_3\text{)}$ を示す。



式中、Xは、ビニレン、フェニレン、フェニレンビニレン、チオフェンなどの導電性を有する基が挙げられる。Yは、フェニレンビニレン、チオフェン、フルオレン等の導電性を有する高分子が望ましいが、単結合でも良い。また、Yは側鎖をもたない。Zは特に制限は無いが、メチレン、エチレンなどのアルキル基やフェニレンなどの芳香族基やそれらの組み合わせ、あるいは単結合などが挙げられる。Mは中心金属であり、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、金(Au)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)、およびコバルト(Co)から選ばれるのが良く、特に白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムが好ましい。L₁は少なくとも中心金属との間に炭素-金属結合または酸素-金属結合を有する基を示し、前記配位子やピコリン酸及びこれらの骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びピリジン骨格を有する誘導体、β-ジケトン類が挙げられる。L₂、L₃は、特に制限は無いが、前記配位子やピコリン酸及び

これら骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びピリジン骨格を有する誘導体、 β -ジケトン類などの二座配位子が望ましい。金属が4配位の場合にはL3は無くても良い。また、L2とL3は同一でも異なっているても良い。m、nは重合度を示し、発光効率や導電性などの観点によって適宜決定される。但し、nは0ではない。

また、下記一般式のように、側鎖型高分子化合物の分子内に金属原子や配位子が複数含まれていても良い。下記一般式における本発明の高分子化合物の主鎖とは $-(X1)_k-(X2)_l$ 部分を示し、側鎖とは $-Z1-L11-M1-L12(L13)$ 及び $-Z2-L21-M2-L22-(L23)$ を示す。



上記一般式において、X1、X2は前記のXに、Z1、Z2は前記のZに、M1、M2は前記のMに、L11、L21は前記のL1に、L12、L22は前記のL2に、L13、L23は前記のL3に、k、lは前記のm、nにそれぞれ独立して対応する。

上述した主鎖型および側鎖型高分子化合物を合成する場合、高分子化反応の特徴として、上記モノマーや金属錯体部分の結合には種々の結合形態が予想されるため、反応生成物の構造は上記一般式に限定されない。例えば、金属原子が他の繰り返し単位内の側鎖を構成する配位子と結合したり、複数の分子間で架橋構造を形成することも考えられる。同様に、重合度についても条件によって変化し、数平均分子量(Mn)が数千程度のものから、数百万程度まで変化させる事も可能である。

しかし、有機発光素子の作成上、これらの高分子化合物を含有する発光層は基板上に成膜させる事が必要になる。この場合、数平均分子量 (M_n) が余り小さいと、塗付時に濡れ性が悪くなったり、塗付後に膜はがれが起き易くなるなど好ましくない。一方数平均分子量 (M_n) が 100万を越えると、塗付工程で用いる溶媒に溶けにくくなって析出したり、また溶液の粘性が大きすぎて塗付性能が悪くなったりする場合がある。

そこで本発明の高分子化合物の一般的に好ましい数平均分子量 (M_n) としては、2,000から1,000,000程度がよく、また、化合物として使いやすい。さらに好ましい範囲は、3,000から100,000程度の範囲である。

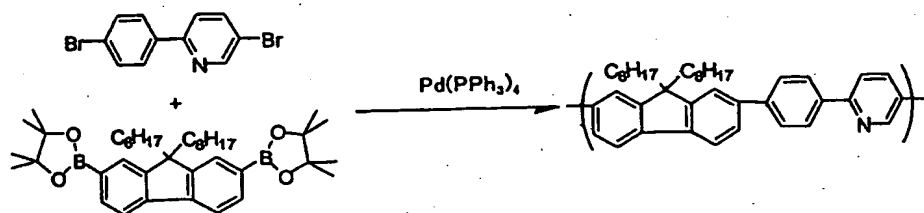
また本発明の高分子化合物は、他の高分子化合物と併用したり、混合して用いる事も可能である。他の高分子化合物としては、本発明化合物と類似の化合物や、前記PVK, PPVといったキャリア輸送能を持つ高分子化合物、もしくは成膜特性を向上させるような高分子化合物が好ましい。このような他の高分子化合物は本発明の高分子化合物と混合して単一層を形成し、あるいは、別々の層として積層して用いることができる。

本発明の主鎖型および側鎖型の高分子化合物の合成経路を、イリジウム配位高分子化合物を例にとり具体的に示す。

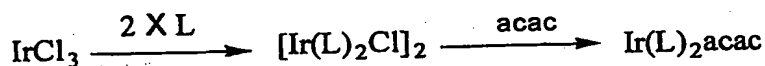
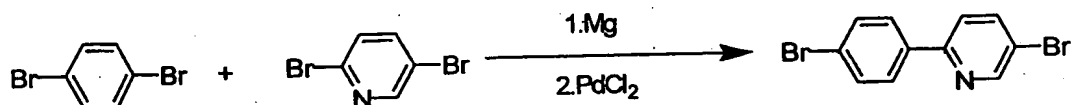
主鎖型高分子化合物

高分子主鎖に金属錯体部分の配位子を導入した化合物の合成方法は、予め高分子主鎖を形成した後に、金属錯体を反応させる方法と、金属錯体を結合させた高分子前駆体を共重合させる方法とがある。

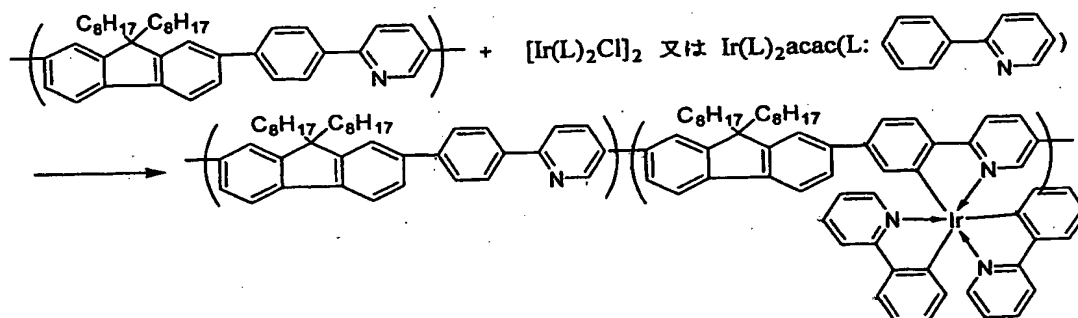
[合成物例1]



$\text{Pd(PPh}_3)_4$: テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム



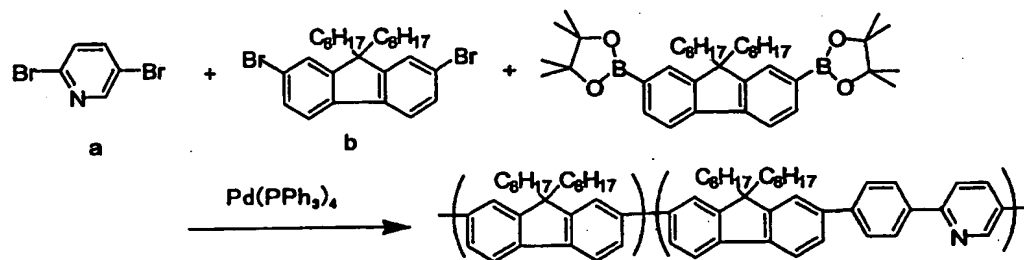
acac: アセチルアセトン



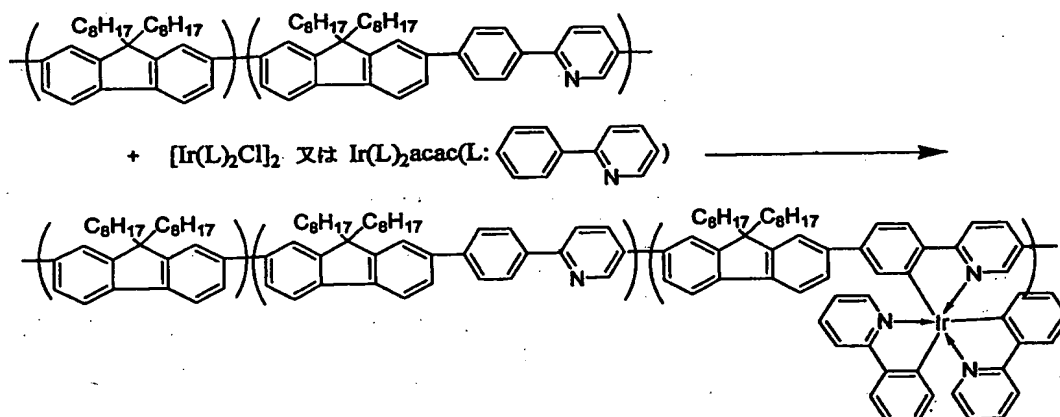
- 最終化合物は、Ir 金属を中心にしてみると、高分子主鎖を構成する二座配位子のピリジン環部分の窒素原子とベンゼン環の炭素原子に直接結合し、また他の2つの二座配位子中のピリジン環およびベンゼン環とも同様に結合しているのがわかる。

- (上式において、二つの繰り返し単位の比率は、反応時の $[\text{Ir(L)}_2\text{Cl}]_2$ 又は $\text{Ir(L)}_2\text{acac}$ の濃度や反応条件などに依存するため、二つの単位の繰り返し方法は任意に制御可能である。)

[合成例 2]

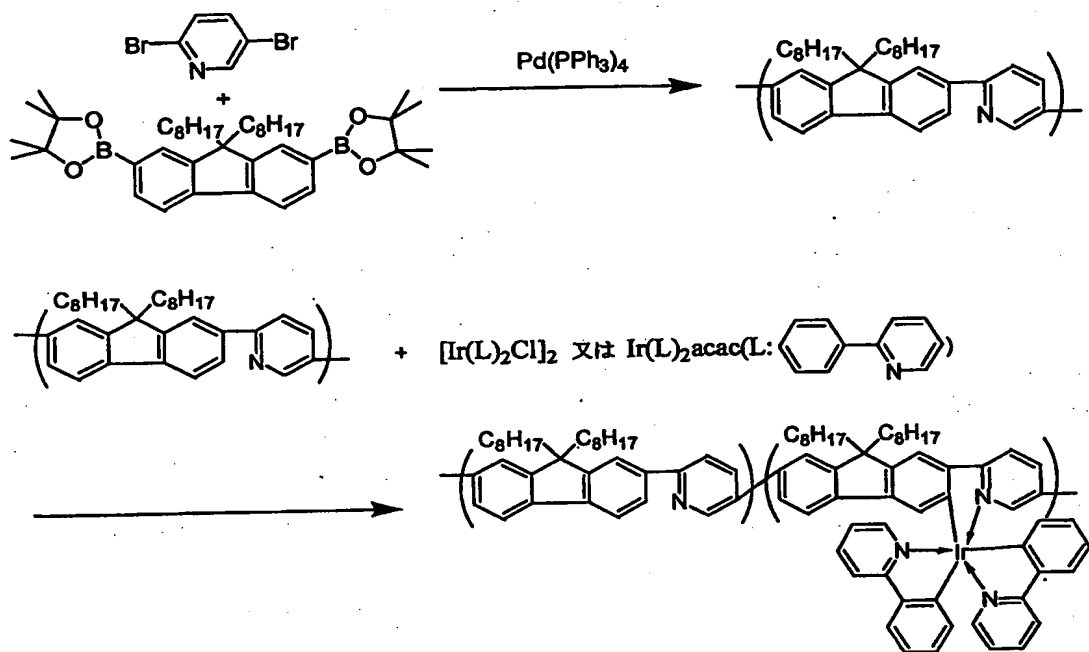


5 (上式の二つの繰り返し単位の比率は、反応時のモノマー a、b の濃度や反応条件などに依存し、二つの単位の繰り返し方法は任意に制御可能である。)

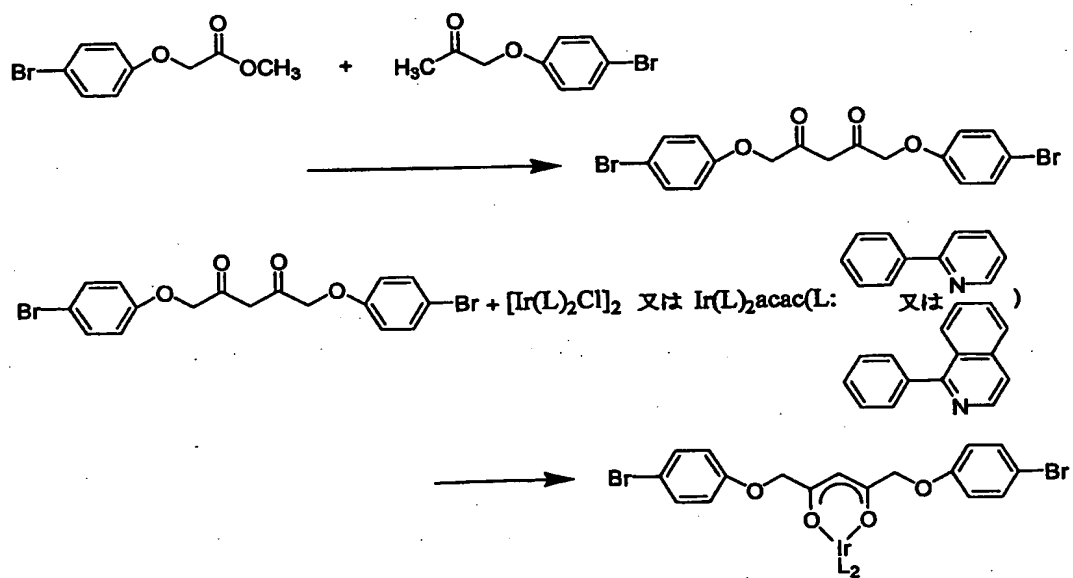


10 (上式において、三つの繰り返し単位の比率は、出発原料や反応に用いる $[\text{Ir(L)}_2\text{Cl}]_2$ 又は $\text{Ir(L)}_2\text{acac}$ の濃度、反応条件などに依存し、これらの繰り返し方法は任意に制御可能である。以下の合成例についても同様である。)

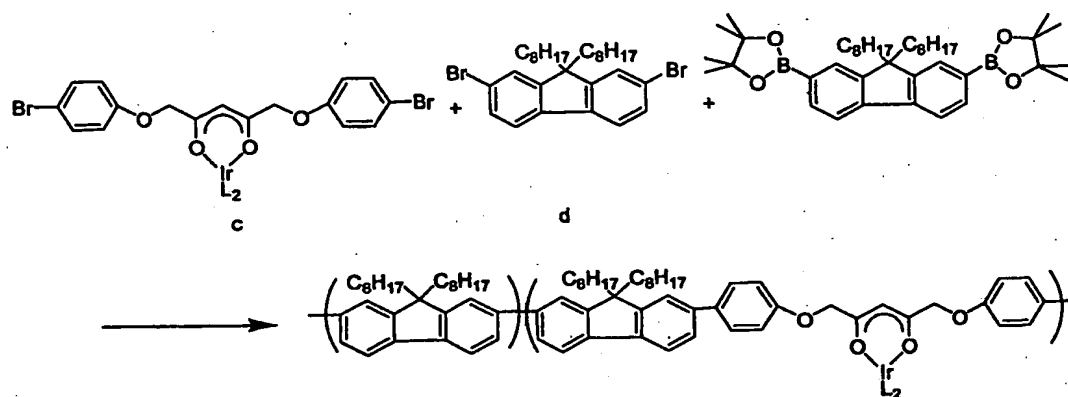
[合成例 3]



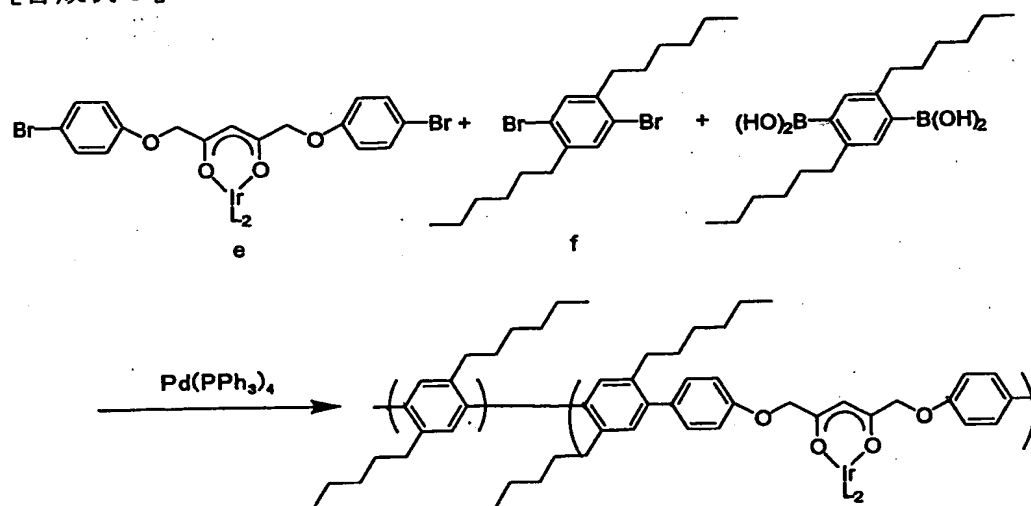
[合成例 4]



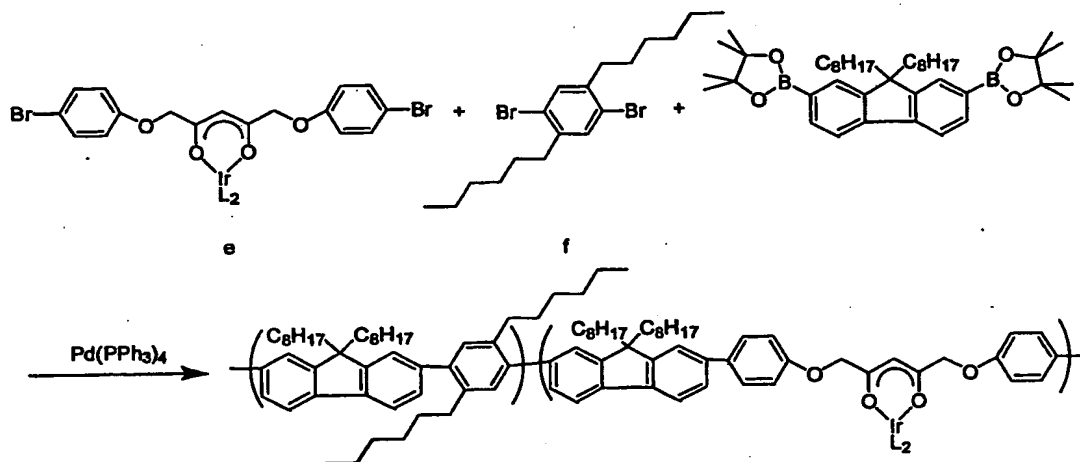
23



[合成例 5]



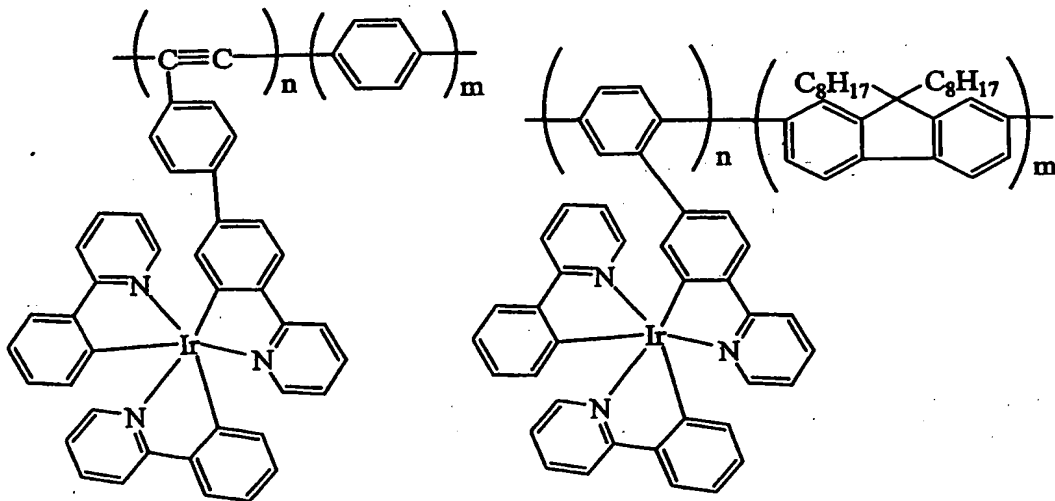
[合成例 6]

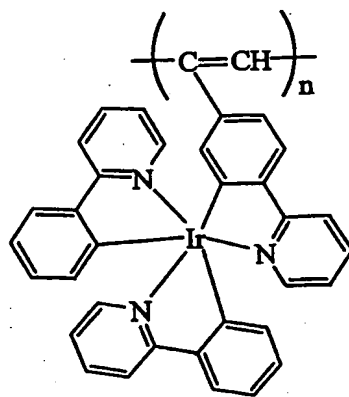
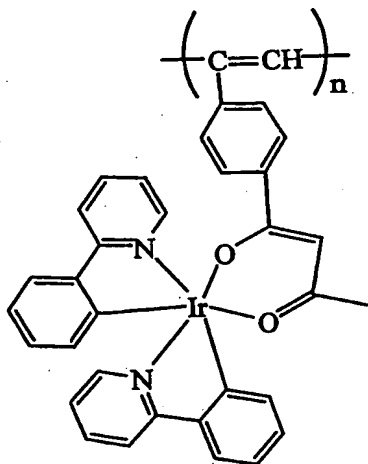
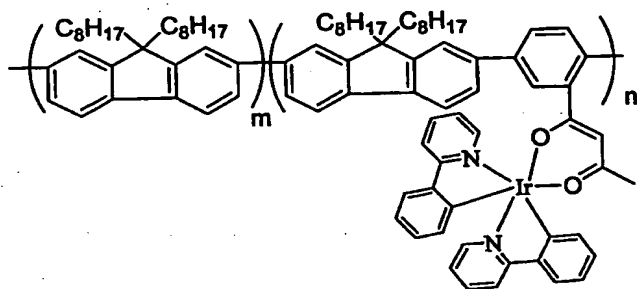
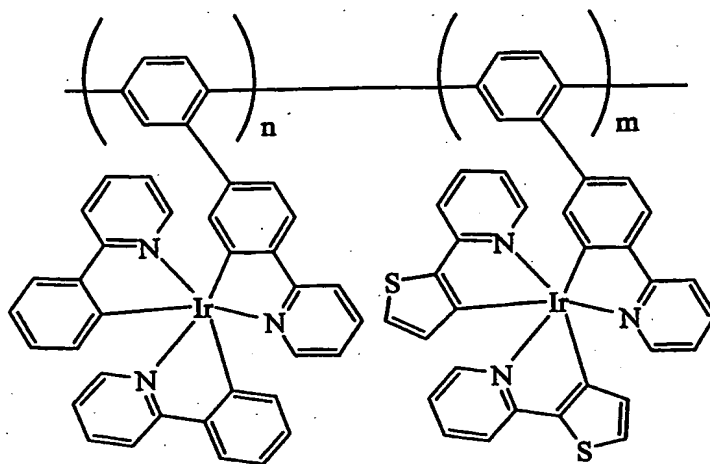


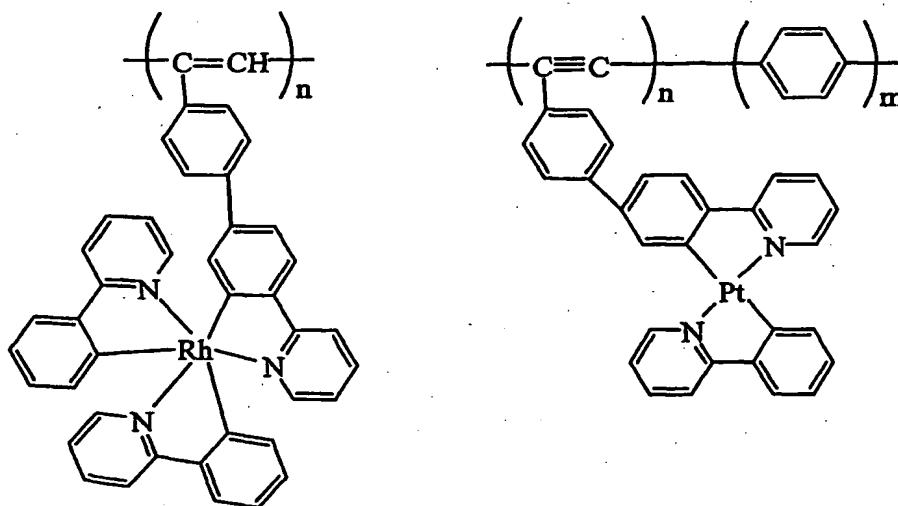
側鎖型高分子化合物

次に本発明にかかる高分子主鎖に直接または間接に金属錯体部分が結合した高分子化合物の具体例を示す。

ここでは金属錯体部分として、フェニルピリジンなどを配位子としたイリジウム錯体、ロジウム錯体、白金錯体を、高分子側鎖に導入した高分子化合物を例示する。







以上、本発明の高分子化合物の化合物例を示した。なお上記各種高分子化合物例の構造は、原料や濃度、反応温度などの反応条件によって変化するために、必ずしも一定ではない。ここでは代表例を示しただけであり、本発明はこれに限定されるものではない。

また、金属原子が、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、オスミウム (Os)、金 (Au)、パラジウム (Pd)、銅 (Cu)、コバルト (Co) であっても同様な効果が期待できる。

また、本発明の有機発光素子では、主に有機発光層として図 1 (b) に示すような積層構造が好ましいが、図 1 (a) や (c) のように本発明の高分子化合物と、電子および／またはホールなどのキャリア輸送能力をもつ化合物とを積層して用いても良い。また、図示してはいないが、電極間に本発明の高分子化合物と、電子および／またはホールなどのキャリア輸送能力をもつ化合物を混合して、1つの有機層 (発光層) として発光素子を構成することも可能である。この構成は図 1 に示す構成に比べて簡単であり、発光素子の生産性を高める事ができる。

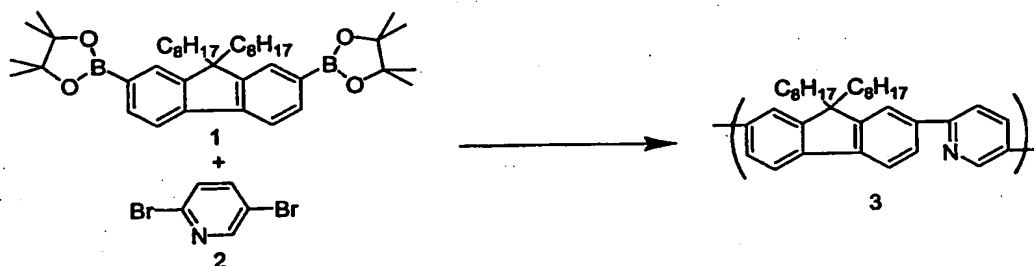
以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下の実施例では、

主に金属錯体としてイリジウム (Ir) 錯体を例にとり本発明の効果を説明する。

(実施例 1)

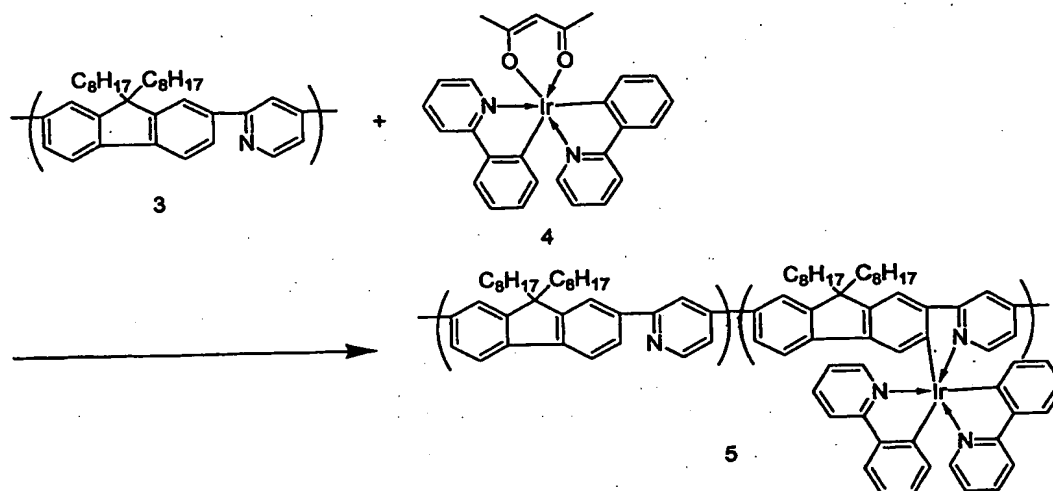
高分子化合物 5 の合成

5 以下に示す方法で、本発明の高分子 Ir 金属錯体化合物を得た。



十分に精製を行った原料化合物 1 (2.0 mmol, 1.29g) と、原料化合物 2 (2.0 mmol, 0.47g) を、窒素置換した 20 ml のナスフラスコに入れ、テトラヒドロフラン (THF) 8 ml、2 M- K_2CO_3 水溶液 6 ml の混合溶液と混合し、窒素下で十分に攪拌し溶解した。さらに $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (17.3mg, 0.0015 mmol) を加え、48 時間還流を行った。反応後、該混合液にメタノールを加え反応生成物を再沈殿させ、該沈殿物を水で洗浄した後、さらにアセトンを用いてソックスレー抽出を 24 時間行い、中間化合物 3 である黄色粉末を得た。(0.79g, 収率 85%, $\text{Mn}=11,000$ Mw (重量平均分子量) / $\text{Mn}=2.1$ (THF 中, ポリスチレン基準))

28



100ml のナスフラスコに脱水グリセロール 50ml を入れ、130℃で2時間窒素置換した後、前記化合物 3 (0.47g, 1.0 mmol) と化合物 4 (0.13g, 0.2 mmol) を加え、窒素気流下で18時間加熱攪拌した。反応生成物を室温まで冷却して1規定塩酸 300ml に注入し、沈殿物を濾取後水洗した。クロロホルムに溶解させ不溶物を濾過、除去した後、アセトンを用いてソックスレー抽出を24時間行い、目的の本発明にかかる主鎖型高分子 (Ir 金属錯体) 化合物 5 である黄色粉末、0.50g (Mn=13,000 Mw/Mn=2.1 (THF中, ポリスチレン基準)) を得た。

この高分子化合物について、以下の方法で発光寿命を調べた。

高分子化合物をクロロホルムに溶かし、石英基板上に約 0.1 μm の厚みでスピコートものを測定試料とした。これを浜松ホトニクス社製の発光寿命測定装置を用い、室温で励起波長 337 nm の窒素レーザー光をパルス照射し、励起パルスが終わった後の発光強度の減衰時間を測定した。

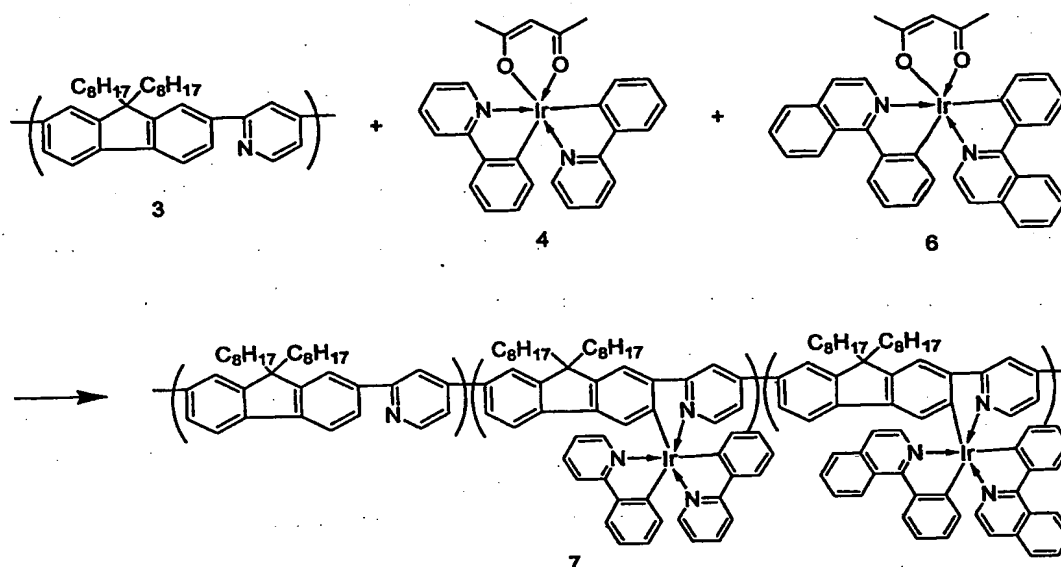
初期の発光強度を I_0 したとき、 t 秒後の発光強度 I は、発光寿命 τ を用いて以下の式で定義される。

$$I = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

高分子化合物 5 は燐光発光性を示し、その燐光寿命は、 $10 \mu\text{sec}$ 以下と燐光物質の中では短寿命であった。

(実施例 2)

他の主鎖型高分子化合物として、実施例 1 で用いた化合物 3 と化合物 4、及び下式化合物 6 を原料として、等モルずつ混合する以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、高分子化合物 7 を合成し評価した。



本実施例の高分子化合物 7 は、高分子主鎖中に 2 種類の Ir 錯体構造が含まれる。なおこれらの配置や Ir 錯体の密度については、反応条件などによって異なるために、上記構造式に限定されるものではない。

高分子化合物 7 は燐光発光性を有し、前述の方法で測定した燐光寿命は、 $10 \mu\text{sec}$ 以下と燐光物質の中では短寿命であった。

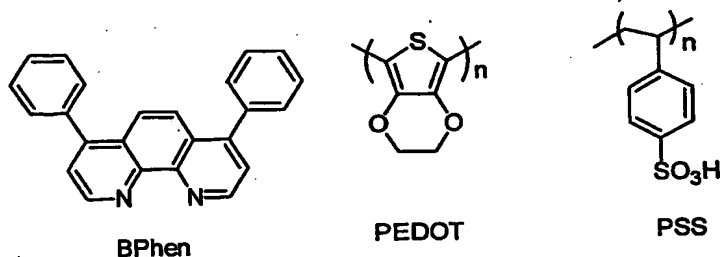
(実施例 3)

上記実施例 2 で得た化合物を用いて、図 1 (b) に示す有機層が 3 層 (12、13、16) の有機発光素子を作成し、素子特性を評価した。

まず、透明基板 15 として無アルカリガラス基板を用い、この上に透

明電極 14 として 100 nm の酸化インジウム (ITO) をスパッタ法にて形成し、パターンニングした。

この上にホール輸送層 13 として、下記構造式で表される PEDOT と PSS (モル比 1 : 1) からなる高分子膜をスピコート法にて膜厚 40 nm (乾燥後) に形成した。その上に実施例 2 で調製した高分子化合物 7 の 0.5% - クロロホルム溶液を多数回スピコートし、60℃ のオープン中で 60 分乾燥して、膜厚 30 nm の発光層 12 を得た。さらに電子輸送層 16 として、下記 Bphen で表される化合物を、 10^{-4} Pa の真空度で抵抗加熱蒸着を行い、膜厚 40 nm の有機膜を得た。



この電子輸送層 16 上に金属電極層 11 の下引層として、フッ化カリウム (KF) を 5 nm 配置した。

さらに下引層の上に金属電極 11 として、100 nm の膜厚のアルミニウム (Al) 膜を蒸着し、透明電極 14 と対向する電極面積 (有効表示面積) が 3 mm² になる形状でパターンニングした。

有機発光素子の特性は室温にて、電流電圧特性をヒューレッドパッカード社製の微小電流計 4140B で測定し、また発光輝度をトプコン社製 BM7 で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は良好な整流性を示した。また、上下電極間に電圧 15 V 印加時に、該有機発光素子からの発光が確認された。本実施例 3 において、化合物 4 と化合物 6 に由来すると思われる、2 種類の Ir 錯体に由来する 2 つの発光波長 (550 nm と 620 nm) の光を確認した。

次に、発光が燐光であることを確認するために実施例 1、2 で調製した高分子化合物をそれぞれクロロホルムに溶解した後 2 つに分けた。酸素置換した溶液と窒素置換した溶液とを作成後それぞれに光照射して、
5 フォトルミネッセンスを比較した。結果は、酸素置換した溶液ではイリジウム錯体に由来する発光がほとんど見られなかったのに対し、窒素置換した溶液ではフォトルミネッセンスが確認された。これらの結果から、本発明の高分子化合物は燐光発光性を有する高分子化合物であることを確認した。

また、蛍光材料の発光寿命は一般に数 nsec ~ 数十 nsec であるのに対し、本発明の高分子化合物の燐光寿命は、いずれも 100nsec 以上であった。

(実施例 4)

素子寿命を評価するために、実施例 4、5 及び比較例 1 において 3 種類の素子を作成し、室温で実際に駆動して、その輝度半減時間を測定した。
15

実施例 4 では、実施例 1 で作製した高分子化合物 5 を用い以下の層構成とする以外は実施例 3 と同様な条件で有機発光素子を作成した。

ホール輸送層 13 (40 nm) : PEDOT : PSS (モル比 1 : 1)

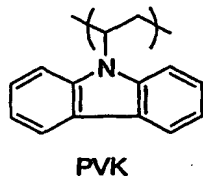
電子輸送層 16 (60 nm) : Bphen

この素子に、図 3 に示す駆動波形を印加し、室温での発光輝度の経時変化を測定し、初期輝度が半減するのに要する時間を調べた。
20

(実施例 5)

高分子化合物として、実施例 4 で調製した高分子化合物 5、及び金属錯体部分を含まない高分子化合物として以下に示す PVK (ポリビニルカルバゾール) を、重量比で 1 : 10 となるように混合したものを発光層として用いる以外は実施例 3 と同様にして有機発光素子を作成し評価
25

した。



(比較例 1)

5 発光材料として、イリジウム-ppy 錯体 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) を前述した金属錯体部分をもたない高分子化合物 3 中に重量比で 1 : 10 となるように分散混合した膜を用いて発光層を形成する以外は実施例 3 と同様にして有機発光素子を作成し評価した。

表 1 に実施例 4、実施例 5 および比較例 1 の結果をまとめて示す。

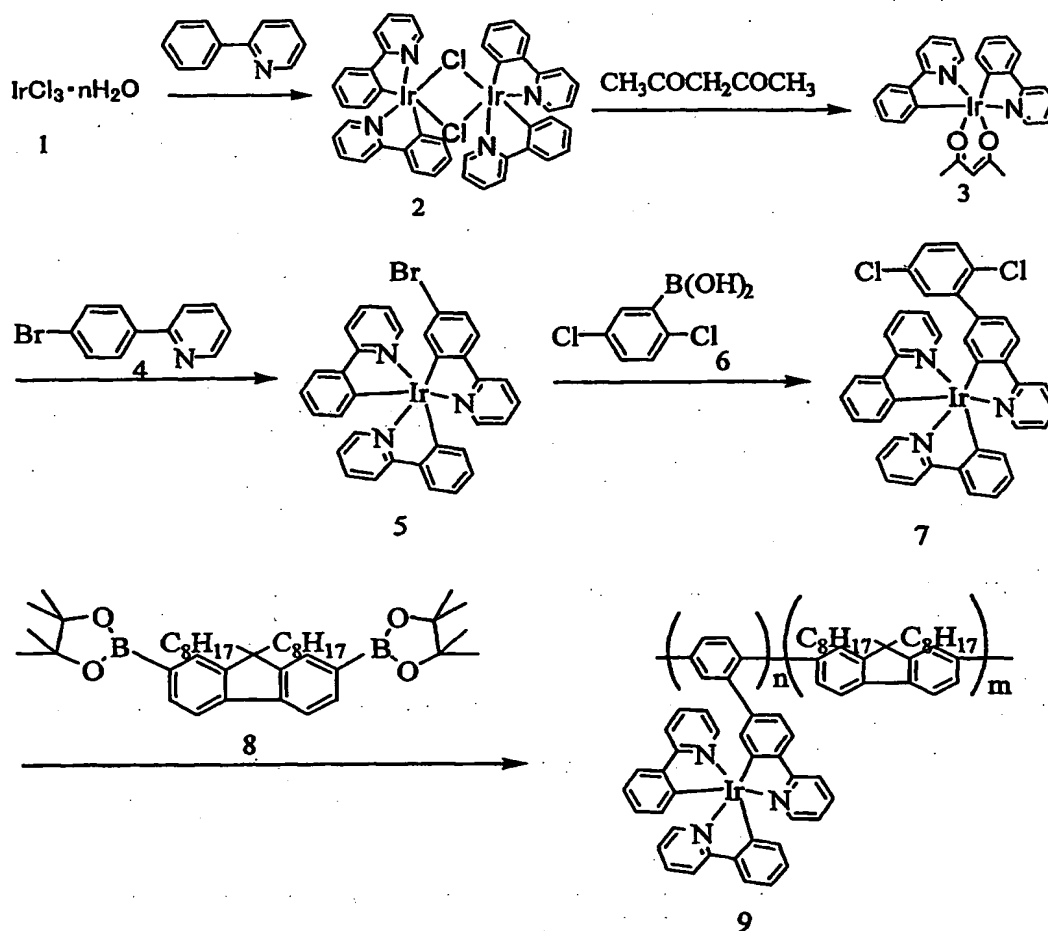
10 各高分子化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果によると、従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が長くなり、本発明の発光材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になるのがわかった。

表 1

	発光層用発光材料	輝 度 半 減 時 間 (時間)
実施例 4	高分子化合物 5	700
実施例 5	高分子化合物 5 と PVK の 1 : 10 混合物	650
比較例 1	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と 高分子化合物 3 の 1 : 10 混合物	350

15 (実施例 6)

下記反応により、高分子側鎖にイリジウム錯体を有する高分子化合物 9 を得た。



化合物 2 及び化合物 3 の合成

- 5 塩化イリジウムとフェニルピリジンを原料とし、Sergey Lamansky et al. Inorg. Chem. 40 p.1704 (2001) を参考にして、イリジウム錯体の中間体である化合物 2 及び化合物 3 を合成した。

化合物 5 の合成

- 10 100 ml のナスフラスコに脱水グリセロール 50 ml を 130 度 2 時間窒素置換した後、化合物 3 (1.2 g、2 mmol)、及び化合物 4 (1.2 g、2.5 mmol) を加え、窒素気流下で 18 時間加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1 規定塩酸 600 ml 中に注入し、

沈殿物を濾取後水洗した。その後、分取HPLC（高速液体クロマトグラフィー）を用いて精製を行い、粉末状の6配位イリジウム化合物5を300mg得た。

化合物7の合成

- 5 化合物5（300mg、0.22mmol）、化合物6（42mg、0.22mmol）を窒素置換された20mlのナスフラスコに入れトルエン2ml、エタノール1ml、2M-K₂CO₃の水溶液2mlに混合し、窒素下で十分に攪拌した後、Pd(PPh₃)₄を40mg（0.035mmol）加え、8時間還流を行った。反応後混合液にトルエンと水を加えに抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後アルミナクロマトグラフィーで精製を行い、化合物7の粉末150mgを得た。
- 10

高分子化合物9の合成

- 十分に精製を行った化合物7を150mg（0.2mmol）、高分子モノマー8を129mg（0.2mmol）を窒素置換された20mlのナスフラスコに入れ、テトラヒドロフラン（THF）1ml、2M-K₂CO₃水溶液0.6mlに混合し、窒素下で十分に攪拌した後Pd(PPh₃)₄を1.73mg（0.00015mmol）加え、48時間還流を行った。反応後混合液をメタノールにて再沈殿し、水で洗浄した。その後アセトンを用いてソックスレー抽出を24時間行い、本発明の側鎖型高分子化合物9の粉末195mgを得た。
- 15
- 20

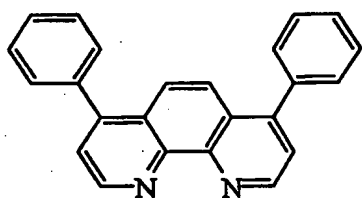
- また発光が蛍光か燐光かの識別は、前記高分子化合物9を用いて実施例3と同様にして行った。結果は、酸素置換した溶液ではイリジウム錯体に由来する発光がほとんど見られなかったのに対し、窒素置換した溶液ではフォトルミネッセンスが確認された。これらの結果より、高分子化合物9は燐光発光性であることを確認した。本高分子化合物9の燐光
- 25

寿命は、前述した測定方法にて行った結果、 $10\mu\text{sec}$ 以下と燐光物質の中では短寿命であった。

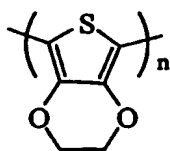
(実施例 7)

実施例 1 で得た高分子化合物 9 を用いて、図 1 (b) に示す有機層が 3 層の有機発光素子を作成し、素子特性を評価した。

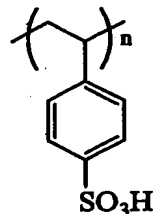
透明基板 15 として無アルカリガラス基板を用い、この上に透明電極 14 として 100nm の酸化インジウム (ITO) をスパッタ法にて形成し、パターニングした。この上にホール輸送層 13 として、下記の構造式で表される PEDOT と PSS (モル比 1 : 1) からなる高分子膜をスピコート法にて膜厚 40nm 形成した。その上に実施例 1 で調製した高分子化合物 9 の 0.5% クロロホルム溶液を多数回スピコートし、 60°C のオープン中で 60 分乾燥して、膜厚 30nm の発光層 12 を得た。さらに電子輸送層 16 として、下記 Bphen で表される化合物を用い、 10^{-4}Pa の真空度で抵抗加熱蒸着を行い、膜厚 40nm の有機膜を得た。



Bphen



PEDOT



PSS

この上に金属電極層 11 の下引層として、フッ化カリウム (KF) を 5nm 配置した。

さらに下引層の上に金属電極 11 として、 100nm の膜厚のアルミニウム (Al) 膜を蒸着し、透明電極 14 と対向する電極面積 (有効表示面積) が 3mm^2 になる形状でパターニングした。

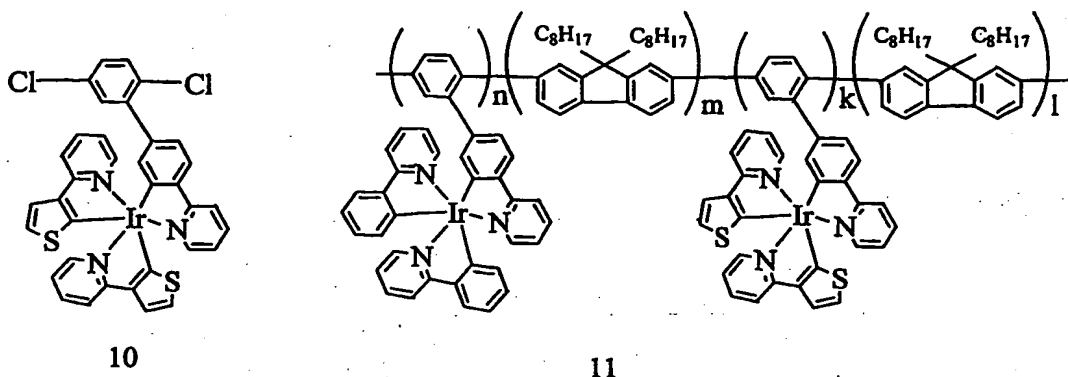
有機発光素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパッカー社製の微小電流計4140Bで測定し、また発光輝度をトプコン社製BM7で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は良好な整流性を示した。また、上下電極間に電圧15V印加時に、該有機発光素子からの発光が
5 確認された。またこの発光は、本実施例に用いた発光材料をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光と類似していたので、イリジウム錯体である発光材料からの発光であることが確認された。

また本実施例の有機発光素子の発光特性を測定したところ、蛍光材料の発光寿命は一般に数nsec～数十nsecであるのに対し、該素子の
10 燐光寿命は、2μsec以下であった。

(実施例8)

実施例6と同様の合成方法で化合物10を合成し、以下の方法で本発明の側鎖型高分子化合物11を合成した。

十分に精製を行った化合物7を75mg (0.1mmol) と化合物
15 10を81mg (0.1mmol) 及び化合物8を129mg (0.2mmol)、を窒素置換された20mlのナスフラスコに入れ、さらにTHF 1mlと2M-K₂CO₃水溶液0.6mlを加え混合し、窒素中で十分に攪拌した後、Pd(PPh₃)₄を1.73mg (0.00015mmol) 加え、48時間還流を行った。反応後、混合液をメタノールに再沈殿させ、さらに水で洗浄した。その後アセトンを用いてソックスレー抽出を24時間行い、本発明の高分子化合物11の粉末120
20 mgを得た。



この発光も、得られた高分子化合物 11 をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光と類似していたことから、この発光材料からの発光であることを確認した。

- 5 有機発光素子の特性は室温にて、電流電圧特性をヒューレッドパッカー社製の微小電流計 4140B で、また発光輝度をトプコン社製 BM7 で測定した。本実施例の高分子化合物 11 を用いた素子は、良好な整流性を示した。また、上下電極間に電圧 15 V 印加時に、実用使用温度範囲（ $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ）にて該有機発光素子からの発光が確認された。
- 10 本実施例 8 においては、化合物 4 と化合物 6 に由来すると思われる、2 種類の Ir 錯体に由来するブロードなピーク（530 nm と 550 nm）の発光を確認した。この発光についても、前記方法により燐光であることがわかった。

（実施例 9）

- 15 実施例 8 で合成した高分子化合物 11 と、PVK（ポリビニルカルbazol）を重量比 1 : 10 で混合した混合物を発光層 12 として用いる以外は実施例 7 と同様に有機発光素子を作成し、評価を行った。

- 得られた発光素子は良好な整流性を示すとともに、電圧 13 V 印加時に、発光素子からの発光を確認した。またその光が本実施例に用いた発
- 20 光材料をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光

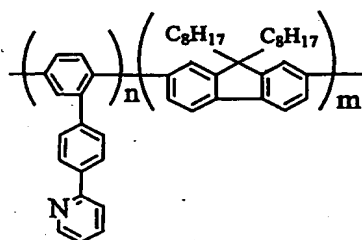
と類似していたことから、高分子化合物 11（イリジウム錯体）からの発光であることを確認した。

（実施例 10）

実施例 7 及び実施例 9 の発光素子を用いる以外は実施例 4 と同様にして輝度半減時間を測定した。結果を以下の表 2 に示す。

（比較例 2）

発光層 12 用の発光材料として、前記 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を実施例 1 と同様の方法で合成した下記金属錯体部分をもたない高分子化合物 12 中に 1 : 10 の重量比で混合したものを用いる以外は実施例 7 と同様にして有機発光素子を作成し評価した。結果を表 2 に示す。



12

本発明の高分子化合物を用いた素子は、従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が長くなり、本発明の材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。

表 2

	発光層用発光材料	輝度半減時間（時間）
実施例 7 の素子	高分子化合物 9	600
実施例 9 の素子	高分子化合物 11 と PVK の 1 : 10 混合物	650
比較例 2 素子	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と高分子化合物 12 の 1 : 10 混合物	350

（実施例 11）

差 替 え 用 紙 (規則26)

以下、表示装置の例を2例説明する。まずXY（単純）マトリックス配線を有する画像表示装置を作成した例を図2に示す。

5 縦150mm、横150mm、厚さ1.1mmのガラス基板21上に透明電極（陽極側）として約100nm厚のITO膜をスパッタ法にて形成後、単純マトリクス電極22として100 μ m幅の電極を間隔40 μ mで100ラインをパターンニングした。つぎに実施例3と同様の条件で3層からなる有機化合物層23を作成した。

10 続いてマスク蒸着にて、100 μ m幅の電極を間隔40 μ mで100ライン分の金属電極24を、透明電極と直交するように、真空度2 $\times 10^{-5}$ Torrの条件で真空蒸着法にて成膜した。金属電極24は下引層としてKFを膜厚5nmで形成後、Alを150nmの膜厚で形成した。この100 \times 100画素の単純マトリクス型有機EL素子を、窒素雰囲気で満たしたグローブボックス中にて、図3に示す10ボルトの走査信号と ± 3 ボルトの情報信号を用いて、7ボルトから13ボルトの電圧で、単純マトリクス駆動をおこなった。フレーム周波数30Hzでインターレース駆動したところ、白黒2値画像が確認できた。

20 本発明の高効率な発光素子は、画像表示装置への応用としては、省エネルギーや高視認性を備えた軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。またプリンター用の光源としては、本発明の発光素子をライン状に形成し、感光ドラムに近接して置き、各素子を独立して駆動し、感光ドラムに所望の露光を行う、ラインシャッターとして利用可能である。一方照明装置や液晶表示装置のバックライトへの利用では、省エネルギー効果が期待できる。

25 画像表示素子への別の応用では、先に述べたXYマトリックス配線に代えて、薄膜トランジスタ（TFT）を備えたアクティブマトリクス方式画像表示素子（パネル）が特に有用である。

図4は上記パネルの平面図の模式図である。パネル周辺には、走査信号ドライバーや電流供給源からなる駆動回路と、情報信号ドライバーである表示信号入力手段（これらを画像情報供給手段と呼ぶ）が配置され、それぞれゲート線とよばれるX方向走査線、情報線と呼ばれるY方向配線、及び電流供給線に接続される。走査信号ドライバーは、ゲート走査線を順次選択し、これに同期して情報信号ドライバーから画像信号が印加される。ゲート走査線と情報線の交点には表示用画素電極が配置される。

本発明で用いるアクティブ素子には特に限定はなく、単結晶シリコンTFTやアモルファスシリコン（a-Si）TFT等でも使用することができる。

上記画素電極上に、多層あるいは単層の有機発光層を形成し、陰極である金属電極を順次積層し、アクティブ型有機発光表示素子を得ることができる。

〔産業上の利用可能性〕

以上説明したように、本発明によれば、燐光発光性を示す新規な主鎖型または側鎖型の高分子化合物を得ることができる。この高分子化合物を発光層として用いる事により、濃度消光（失括）が起きにくく、高い発光効率をもつ有機発光素子を得ることができる。また該素子の寿命を伸ばすのにも有効である。さらに、特に薄膜トランジスタ（TFT）を用いたアクティブ素子との組合せで、良好な中間調を与え、長時間表示においても安定な表示が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも1つの金属錯体部分を主鎖または側鎖に含む主鎖型または側鎖型高分子化合物であって、該主鎖型高分子化合物は、該金属錯体部分が有する配位子が高分子主鎖を構成し、かつ、該配位子が有する炭素原子または酸素原子と金属原子とが結合していることを特徴としており、該側鎖型高分子化合物は、高分子主鎖に共役構造を有することを特徴とする高分子化合物。
2. 前記高分子化合物が主鎖型高分子化合物であり、前記金属錯体部分が複数の配位子を有し、少なくとも1つの配位子が、高分子主鎖を構成し、かつ、前記金属錯体部分の金属原子に対し該配位子が有する少なくとも1つの炭素原子または酸素原子を介して結合していることを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。
3. 該高分子化合物が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、燐光を生じることを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。
4. 前記金属錯体部分が、互いに異なる構造の複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。
5. 前記金属錯体部分の金属原子が、白金 (P t)、ロジウム (R h)、ルテニウム (R u)、イリジウム (I r)、オスミウム (O s)、金 (A u)、パラジウム (P d)、銅 (C u) またはコバルト (C o) から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。
6. 前記金属錯体部分の金属原子がイリジウム (I r) であることを特徴とする請求項5に記載の高分子化合物。
7. 前記高分子化合物が、共重合体であることを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。
8. 前記高分子化合物の数平均分子量が、2, 0 0 0 から1, 0 0 0,

000であることを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。

9. 基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光層を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が請求項2に記載の高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子。

5 10. 前記発光層が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、燐光を発光することを特徴とする請求項9記載の有機発光素子。

11. 前記高分子化合物の金属錯体部分が、互いに異なる構造を有する複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項9に記載の有機発光素子。

10 12. 前記高分子化合物の数平均分子量が、2,000から1,000,000であることを特徴とする請求項9に記載の有機発光素子。

13. 前記発光層は、少なくとも一種の前記有機化合物の層と、キャリア輸送物質を含む層との積層構造を有することを特徴とする請求項9に記載の有機発光素子。

15 14. 前記発光層は、少なくとも一種の前記有機化合物と、キャリア輸送物質との混合物を含む単一層からなることを特徴とする請求項9に記載の有機発光素子。

20 15. 前記高分子化合物が側鎖型高分子化合物であり、前記金属錯体部分が直接または間接に高分子主鎖と結合していることを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

25 16. 前記金属錯体部分の金属原子が白金(Pt)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、金(Au)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)およびコバルト(Co)から選ばれ、かつ、各配位子に対して該配位子を構成する少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子を介して結合していることを特徴とする請求項15に記載の高分子化合物。

17. 前記高分子化合物が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、燐光を生じることを特徴とする請求項15に記載の高分子化合物。

5 18. 前記金属錯体部分が、互いに異なる構造の複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項15に記載の高分子化合物。

19. 前記高分子化合物が、共重合体であることを特徴とする請求項15に記載の高分子化合物。

20. 前記高分子化合物の数平均分子量が、2,000から1,000,000であることを特徴とする請求項15に記載の高分子化合物。

10 21. 基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光層を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が請求項15に記載の高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子。

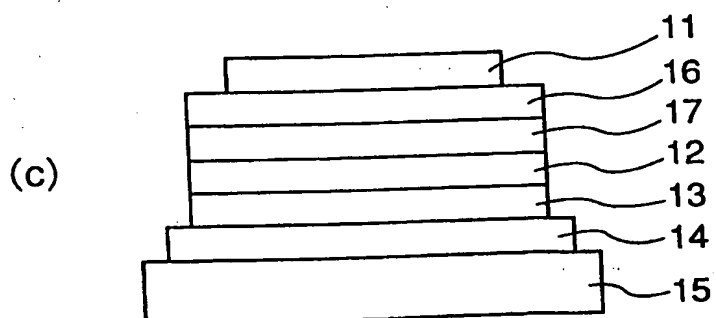
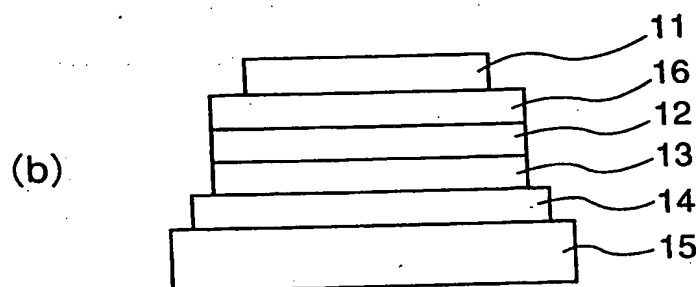
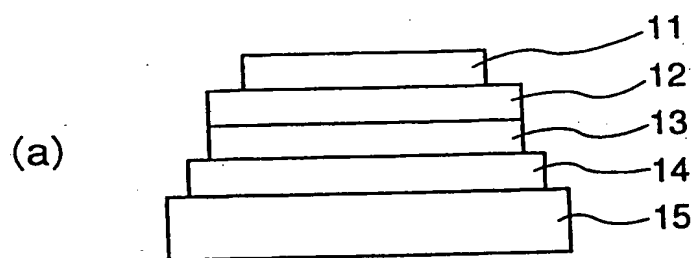
22. 前記発光層が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、燐光を生じることを特徴とする請求項21に記載の有機発光素子。

15 23. 前記高分子化合物の金属錯体部分が、互いに異なる構造を有する複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項21に記載の有機発光素子。

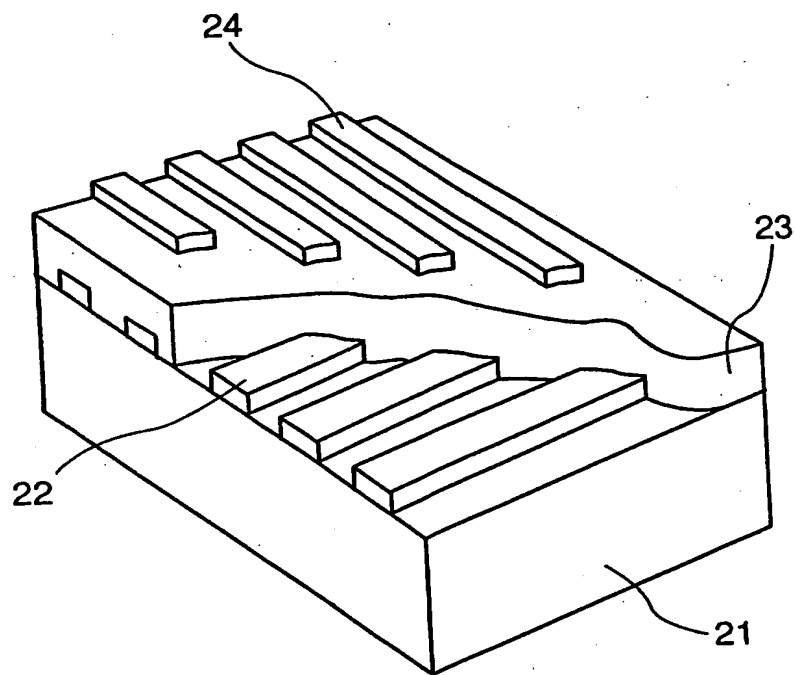
24. 前記発光層は、少なくとも一種の前記有機化合物の層と、キャリア輸送物質を含む層との積層構造を有することを特徴とする請求項21に記載の有機発光素子。

20 25. 前記発光層は、少なくとも一種の前記有機化合物と、キャリア輸送物質との混合物を含む単一層からなることを特徴とする請求項21に記載の有機発光素子。

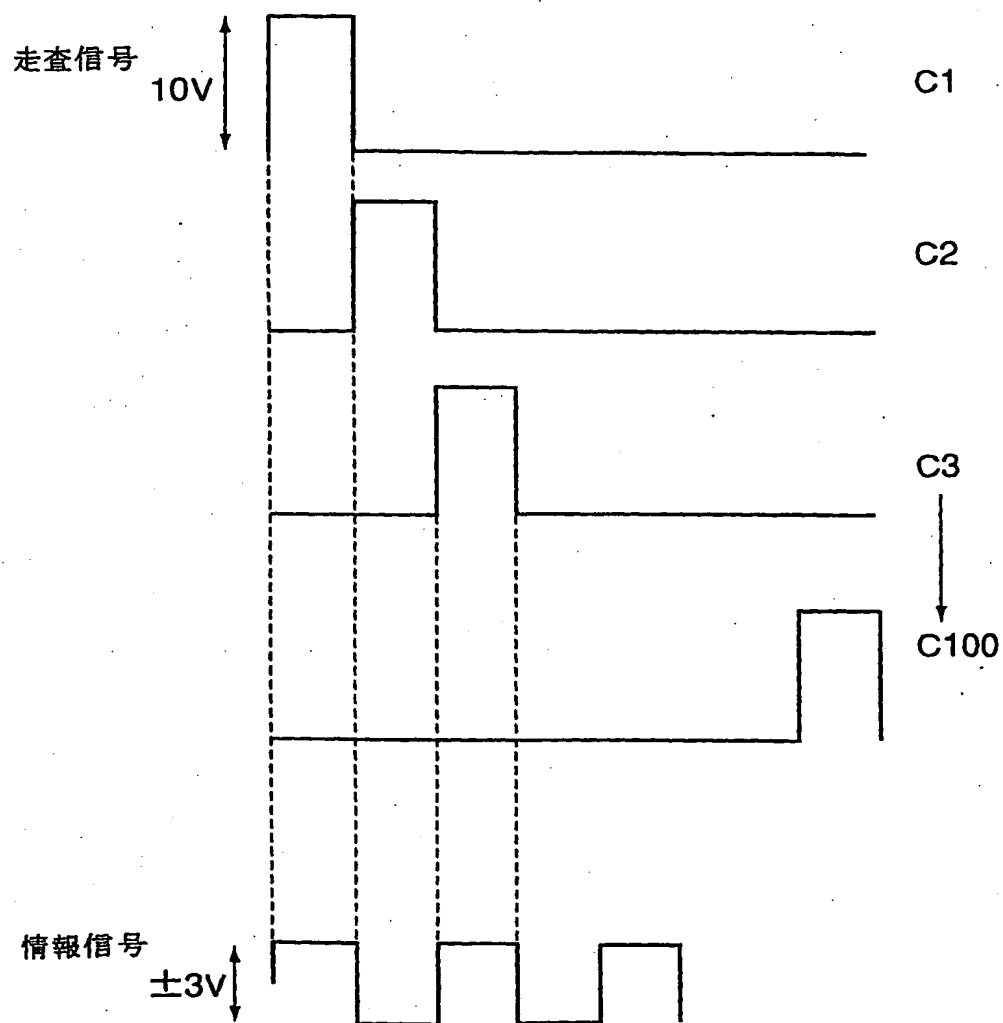
[図 1]



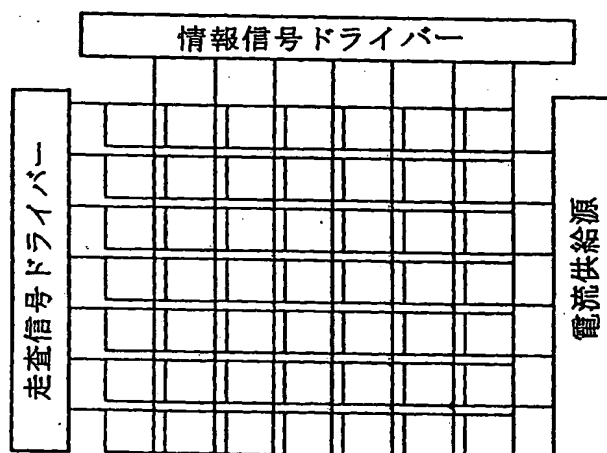
[図 2]



[図 3]



[図 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G85/00, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G85/00, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-204426 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; page 3, Par. Nos. [0013] to [0022]; page 5, Par. No. [0040] (Family: none)	1, 15, 18-21, 23-25 2-14, 16, 17, 22
P, X P, A	EP 1138746 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October, 2001 (04.10.01), Claims; page 7, Par. Nos. [0018] to [0019]; page 15, chemical structural formula 51; pages 24 to 25, Par. No. [0103] & JP 2001-342459 A Page 12, Par. No. [0030] to page 13, Par. No. [0038]; page 21, Par. No. [0099] & US 2002/0027623 A1 & KR 2001095183 A	1, 15-25 2-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2002 (14.11.02)Date of mailing of the international search report
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5442021 A (Bayer AG.), 15 August, 1995 (15.08.95), Claims & JP 6-256429 A & EP 612772 A1 & DE 4305959 A1	1-25
A	JP 2000-204364 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims (Family: none)	1-25
A	JP 2001-220579 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.) 14 August, 2001 (14.08.01), Claims (Family: none)	1-25
P,A	JP 2001-257076 A (TDK Corp.), 21 September, 2001 (21.09.01), Claims (Family: none)	1-25
P,A	US 2002/0028349 A1 (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 07 March, 2002 (17.03.02), Claims & JP 2002-141173 A	1-25
P,A	JP 2002-302671 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), Claims (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 C09K11/06 H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 C09K11/06 H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-204426 A (松下電器産業株式会社) 1998.08.04, 特許請求の範囲, 第3頁【0013】-【0022】, 第5頁【0040】 (ファミリーなし)	1, 15, 18-21, 23-25
A		2-14, 16, 17, 22
PX	EP 1138746 A1 (Sumitomo Chemical Company, Limited) 2001.10.04, 特許請求の範囲, 第7頁【0018】-【0019】, 第15頁化学構造式51, 第24-25頁【0103】& JP 2001-342459 A, 第12頁【0030】-第13頁【0038】, 第21頁【0099】& US 2002/0027623 A1&KR 2001095183 A	1, 15-25
PA		2-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.11.02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5442021 A (Bayer Aktiengesellschaft) 1995. 08. 15, 特許請求の範囲&JP 6-256429 A&EP 612772 A1&DE 4305959 A1	1-25
A	JP 2000-204364 A (沖電気工業株式会社) 2000. 07. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2001-220579 A (日亜化学工業株式会社) 2001. 08. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-25
PA	JP 2001-257076 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 09. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-25
PA	US 2002/0028349 A1 (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.) 2002. 03. 07, 特許請求の範囲&JP 2002-141173 A	1-25
PA	JP 2002-302671 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-25